

DERWENT-ACC-NO: 2003-472224

DERWENT-WEEK: 200444

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Tubular medical device useful as a catheter or endoscope, comprises in its base portion an elastomer and a photocatalyst layer having titanium oxide particle bearing an antimicrobial metal coating

PATENT-ASSIGNEE: KAGAKU GIJUTSU SHINKO JIGYODAN[KAGAN] , ZH KANAGAWA KAGAKU GIJUTSU ACAD[KANAN], DOKURITSU GYOSEI HOJIN KAGAKU GIJUTSU SH[DOKUN]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0140295 (May 10, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 3540288 B2	July 7, 2004	N/A
009 A61L 029/00		
JP 2002331028 A	November 19, 2002	N/A
007 A61L 029/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 3540288B2	N/A	2001JP-0140295
May 10, 2001		
JP 3540288B2	Previous Publ.	JP2002331028
N/A		
JP2002331028A	N/A	2001JP-0140295
May 10, 2001		

INT-CL (IPC): A61L029/00, B01J021/06 , B01J023/50 , B01J035/02 , B01J037/02 , C09D001/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002331028A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A tubular medical device comprises in its base portion (2) an elastomer and a photocatalyst layer (3,16) having titanium oxide

particle (14)
bearing an antimicrobial metal coating.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for manufacturing the tube, involves carrying out acid treatment of the surface of the base portion of the tube consisting of an elastomer, and forming a film of photocatalyst layer on the surface of the tube by coating the tube with titanium oxide particle bearing antimicrobial metal on its surface.

USE - The tubular medical device is useful as a catheter or an endoscope.

ADVANTAGE - The tubular medical device has excellent resistance to biofilm formation, especially bacterial biofilm formation. Peeling of the photocatalyst layer does not occur and thus the photocatalyst layer is highly durable.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a perspective diagram of a tubular catheter.

Catheter with titanium oxide photocatalyst layer 1

Base portion of the tube 2

Titanium oxide photocatalyst layer 3

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1,

TITLE-TERMS: TUBE MEDICAL DEVICE USEFUL CATHETER ENDOSCOPE COMPRISE
BASE

PARTICLE PORTION ELASTOMER PHOTOCATALYST LAYER TITANIUM OXIDE
BEARING ANTIMICROBIAL METAL COATING

DERWENT-CLASS: A96 D22 P34

CPI-CODES: A12-V03B; D09-A01C; D09-C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0000

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; K9416 ; Q9999 Q8026 Q7987

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-126408

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-375686

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The medical tubing characterized by forming the photocatalyst layer in the front face of the body of a tube which consists of an elastomer of the titanium oxide particle with which the antibacterial metal was supported by the front face.

[Claim 2] The medical tubing of claim 1 with which a photocatalyst layer has many micro cracks.

[Claim 3] The medical tubing of claims 1 or 2 whose antibacterial metal is silver.

[Claim 4] The medical tubing of claim 3 which has the silver coverage to a titanium oxide particle in 0.01 - 5% of range.

[Claim 5] silver Ag 0 with which 50% or more of the supported silver component deposited from -- becoming medical tubing of claims 3 or 4.

[Claim 6] The medical tubing according to claim 1 to 5 with which the body of a tube consists of silicone rubber.

[Claim 7] The medical tubing according to claim 1 to 6 which is the living body interpolation close or a catheter for detention.

[Claim 8] The medical tubing according to claim 1 to 6 which is an endoscope.

[Claim 9] The manufacture approach of a medical tubing characterized by forming the photocatalyst layer containing the titanium oxide particle which supported the antibacterial metal on the front face on the front face by coating after carrying out acid treatment of the front face of the body of a tube which consists of an elastomer.

[Claim 10] The manufacture approach of the medical tubing of claim 9 of making the photocatalyst layer which forms membranes generating many micro cracks.

[Claim 11] The manufacture approach of the medical tubing of claims 9 or 10 of using silver for an antibacterial metal.

[Claim 12] The manufacture approach of the medical tubing of claim 11 which deposit silver on the front face of a titanium oxide particle, it is made to support, and forms a photocatalyst layer using the coating liquid containing this silver support titanium oxide particle.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the medical tubing which gave antibacterial [which was excellent by making an antibacterial metal support in this photocatalyst layer], and its manufacture approach while preparing the photocatalyst layer containing titanium oxide about a medical tubing and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, the photocatalysis of titanium oxide is attracting attention, and while a titanium oxide photocatalyst is very effective in disassembly of the various organic substance, also when giving antibacterial [, such as antisticking of bacteria or a virus, and sterilization,], a very effective thing is being known.

[0003] In a medical field, although it is desirable to give antifouling property and antibacterial substantially to all equipment and all surrounding objects, especially the various medical tubings (for example, the catheter aiming at insertion in the living body or detention and an endoscope) used for a direct therapy etc. are asked for antibacterial [the outstanding antifouling property and antibacterial / outstanding] from viewpoints, such as secondary infection prevention.

[0004] Therefore, if a titanium oxide photocatalyst layer can be prepared in such a medical tubing and it can give antibacterial to it, it will be thought that it is very desirable. However, the medical tubing consists of a flexible tube which usually has the flexibility or resiliency of silicone rubber etc., and probably because it is difficult to make the film of the titanium oxide photocatalyst which forms the hard film of an inorganic substance in the front face of a flexible tube substantially form and fix, in the present condition, the proposal which prepared the titanium oxide photocatalyst layer in the medical tubing is not yet found.

[0005] Although a photocatalyst layer mainly consists of a titanium oxide particle, a binder is used in order to make a tube fix this particle by coating. Usually, in order to give flexibility to a coating layer, the component containing many organic substance is used for a binder. However, in the case of photocatalyst coating, in order for a photocatalyst to understand the organic substance an oxidized part, it is necessary to use an inorganic substance for a binder. However, like photocatalyst titanium oxide, such an inorganic substance is hard and weak. Although the binder of the photocatalyst used is a silica, there is a problem that it is hard too and weak. [most]

[0006] Therefore, like an elastomer, the base material which big telescopic motion produces could not be followed, but the coating layer which consists of such a hard and weak component had the problem of exfoliating in it.

[0007] On the other hand, apart from the antifouling effectiveness by the above-mentioned photocatalyst, and antibacterial effectiveness, the antibacterial effectiveness by antibacterial metals, such as silver, is also known. Although an optical exposure is fundamentally needed in order to demonstrate the photocatalyst activity by the photocatalyst layer, the antibacterial effectiveness by the antibacterial metal can demonstrate the effectiveness even in a dark place.

[0008] Then, while making the front face of a titanium oxide photocatalyst layer support an antibacterial metal, especially silver, enabling exertion of antibacterial [by the photocatalyst layer], and antibacterial [by the supported silver / both] and raising antibacterial much more by this invention persons previously, the medical tubing which can demonstrate antibacterial [by silver] at least is proposed even in dark places, such as the inside of the body, (application for patent No. 141632 [2000 to]).

[0009] However, by the proposal of an above place, since he was trying to make the front face of a titanium oxide photocatalyst layer support an antibacterial metal, there was a possibility that support of sufficient amount might become inadequate [support reinforcement] difficultly, and an antibacterial metal layer might fall out. Moreover, it was also difficult to control the amount of support.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the technical problem of this invention is to offer the medical tubing which easy-sized control of the amount of support, and made it possible in addition to the operation effectiveness by the titanium oxide photocatalyst layer to be stabilized and to demonstrate the operation effectiveness by antibacterial metal support to the maximum extent, and its manufacture approach while it makes an antibacterial metal support in a photocatalyst layer and makes support reinforcement high enough possible.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the medical tubing concerning this invention is characterized by forming the photocatalyst layer in the front face of the body of a tube which consists of an elastomer of the titanium oxide particle with which the antibacterial metal was supported by the front face.

[0012] In this medical tubing, it is desirable that a photocatalyst layer has many micro cracks. by introducing many micro cracks into the photocatalyst layer containing titanium oxide, stress relaxation should do by the micro crack also in the case of telescopic motion of the elastomer which is a base material -- the adhesion of an elastomer front face and a photocatalyst layer -- ***** -- there can be nothings. That is, although it is generally thought that a membranous crack causes exfoliation, when this invention persons perform hard coating, since it is wide opened in a crack part, the stress concerning a thin film with which it is in the condition which maintained the adhesion of an interface with a base material, and the thin film was divided finely finds out that adhesion is maintainable on the contrary. Therefore, as for the above-mentioned micro crack, it is desirable that it is detailed to extent which can fully open stress. Moreover, since an interface will be destroyed in case a crack runs if too thick [in this case, if thickness is too thin, a crack cannot enter easily, and], it is desirable to dedicate thickness to the suitable range. The optimum value of thickness is in the range of 10nm or more and 10 micrometers or less.

[0013] Silver is used as an antibacterial metal in this invention. Such an antibacterial metal demonstrates antibacterial [excellent in the dark place]. This antibacterial metal is supported with this invention by the front face of each titanium oxide particle rather than is prepared only in the front face of a titanium oxide photocatalyst layer, and a photocatalyst layer is formed of that antibacterial metal support titanium oxide particle. Therefore, an antibacterial metal will be supported in a photocatalyst layer, after homogeneity has distributed in a photocatalyst layer.

[0014] When an antibacterial metal is silver, it is desirable that it is in 0.01 - 5% of range as silver coverage to a titanium oxide particle. At less than 0.01%, if the effectiveness according [coverage] to silver support is scarce and exceeds 5%, while support by coating etc. will become difficult, a possibility of barring suitable condensation of a titanium oxide particle in the case of photocatalyst layer membrane formation arises. It is desirable to consist of silver (for it to be displayed as Ag^0 .) with which those 50% or more deposited as this silver component supported. If it remains in a large quantity with the gestalt of complex ion, without making it deposit, while control of the amount of support will become difficult, the antibacterial effectiveness by the supported silver is not fully demonstrated.

[0015] The manufacture approach of the medical tubing concerning this invention consists of an approach characterized by forming the photocatalyst layer containing the titanium oxide particle which supported the antibacterial metal on the front face on the front face by coating, after carrying out acid

treatment of the front face of the body of a tube which consists of an elastomer.

[0016] In this approach, it is desirable to make the photocatalyst layer which forms membranes generate many micro cracks. Moreover, as an antibacterial metal, silver can be used, for example. For example, silver can be deposited on the front face of a titanium oxide particle, it can be made to be able to support, and a photocatalyst layer can be formed using the coating liquid containing this silver support titanium oxide particle.

[0017] Typically, the medical tubing concerning this invention and its manufacture approach can be applied to various kinds of catheters aiming at detention, and all kinds with desirable although it is applicable to an endoscope giving not only this but antibacterial of medical tubing, when inserting in the living body.

[0018] In the medical tubing concerning above this inventions, and its manufacture approach, a photocatalyst layer is formed in the front face of the body of a tube which consists of an elastomer and has flexibility of the titanium oxide particle with which the antibacterial metal was supported by each particle front face, and fundamentally, to the formed photocatalyst layer, an antibacterial metal is supported in a photocatalyst layer, after homogeneity has distributed. Therefore, the antibacterial effectiveness by the antibacterial metal made to support is demonstrated very good, and the antibacterial effectiveness excellent also in the dark place is acquired. Since the photocatalyst activity by the titanium oxide particle can also be demonstrated to coincidence, the desirable medical tubing which can both be demonstrated in the desirable condition will be realized in both the antifouling effectiveness by photocatalyst activity, antibacterial effectiveness, and the antibacterial effectiveness by the antibacterial metal.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of desirable operation of this invention is explained, referring to a drawing.

[0020] Drawing 1 shows the partial perspective view of the medical tubing which takes like 1 operative condition as for this invention, and shows the case where this invention is applied to a catheter. In drawing 1, 1 shows the catheter as a medical tubing and a catheter 1 consists of a body 2 of a tube which consists of an elastomer, and a titanium oxide photocatalyst layer 3 formed by the front face. In this embodiment, the titanium oxide photocatalyst layer 3 is formed on inside-and-outside both sides of the body 2 of a tube (layers 3a and 3b). Like the after-mentioned, the silver as an antibacterial metal is supported by each titanium oxide which constitutes this titanium oxide photocatalyst layer 3, and where the titanium oxide photocatalyst layer 3 is formed, silver is supported, after homogeneity has distributed in the photocatalyst layer 3.

[0021] The above-mentioned catheter 1 is manufactured as follows, for example. First, the body 2 of a tube, and after washing especially the front face and drying, acid treatment of the front face is carried out. Especially the acid used for acid treatment is not limited, for example, a sulfuric acid can be used for it. Processing performs the body 2 of a tube in the acid prepared by predetermined concentration by carrying out predetermined time immersion. After performing acid treatment, a titanium oxide photocatalyst layer is formed at least to one side of the field made into the object of the body 2 of a tube, i.e., an inside-and-outside side, by coating, and it is made to fix. For example using cold cure two-layer type sol liquid, first, it dries and coating of this titanium oxide photocatalyst layer can form a glue line more firmly [coating and the direction] coating a titanium oxide photocatalyst layer on it, although it is also possible to carry out to the front face on which acid treatment of the body 2 of a tube was carried out directly. Thus, also when carrying out sequential coating of a glue line and the titanium oxide photocatalyst layer, the finished layer is formed as an one titanium oxide photocatalyst layer 3.

[0022] As the coating approach, although it can also be based on the approach of a spray etc., in order to form a uniform thin titanium oxide photocatalyst layer, it is desirable to adopt a DIP coating method. For example, as shown in drawing 2, the DIP liquid 5 which should be carried out coating is held in a container 4, and the body 2 of a tube by which carried out predetermined time immersion of the body 2 of a tube after acid treatment, and coating was carried out to after an appropriate time into DIP liquid 5 is pulled up at the rate of predetermined by controlling the rotational speed of a motor 6. Since the

temperature of the DIP liquid 5 in coating, immersion time amount, a raising rate, the drying temperature after raising, and the drying time become the important factor which determines the membrane formation condition of a titanium oxide photocatalyst layer, according to the quality of the material of the body 2 of a tube, or the specification of DIP liquid 5, various trials determine the optimal conditions.

[0023] The DIP liquid 5 for the above-mentioned coating is prepared as shown in drawing 3. The coating 7 which forms a photocatalyst layer, i.e., the coating containing a titanium oxide particle, is paid to a container 8, and using the suitable means of cartridge paper 9 grade, the specified quantity, in addition complex ion are mixed, and a silver nitrate is mixed with a stirring rod 10. Ag-TiO₂ with which the predetermined time exposure of the predetermined ultraviolet radiation (UV light) 12 was carried out, silver was deposited, and silver was supported by the front face of each titanium oxide particle while stirring further the photocatalyst layer coating 7 which mixed this complex ion with the magnetic stirrer 11. A photocatalyst layer coating is obtained. Obtained Ag-TiO₂ Using a photocatalyst layer coating as said DIP liquid 5, the front face of said body 2 for catheters of a tube made of silicone rubber can be coated, and the photocatalyst layer concerning this invention can be formed by forming membranes.

[0024] Thus, a titanium oxide photocatalyst layer as shown in drawing 4 is formed by coating the front face of each particle using the coating containing the titanium oxide particle which made the antibacterial metal (silver) support beforehand. As shown in drawing 4, the photocatalyst layer 16 is formed in the front face of a base material 13 (body of a tube) by the titanium oxide particle 14 which the antibacterial metal (silver) 15 was beforehand supported by each of the titanium oxide particles 14, and supported the antibacterial metal 15. The photocatalyst layer 16 is formed in the organization in which the antibacterial metal 15 was distributed by homogeneity to the interior, and the antibacterial metal 15 is more firmly made into the condition of having supported and fixed. And many micro cracks 17 are formed in this photocatalyst layer 16. Thus, if the antibacterial metal 15 is supported by homogeneity in the photocatalyst layer 16, while support reinforcement will improve, it becomes easy, and control of the amount of support can also be accurate and can support the antibacterial metal 15 of the amount of requests. Moreover, by forming many micro cracks 17, in the state of the firm adhesion which exfoliation does not produce, it becomes possible to form the predetermined photocatalyst layer 16, and it becomes possible also to the flexible base material 13 (body of a tube) to show high endurance also in repeat use.

[0025] The front face of each titanium oxide particle 14 can be made to support an antibacterial metal, especially silver by the approach as shown in drawing 3 as silver (Ag₀) with which ion ***** (ed) not but deposited. About such a metal support titanium oxide particle, the paper which made copper and platinum support for example is announced, and it is known that photocatalyst activity can be improved. Therefore, also as for the silver supported by the front face of the above-mentioned titanium oxide particle 14 in this invention, it is desirable that it is silver which deposited as much as possible, for example, it is desirable to consist of silver (Ag₀) with which 50% or more of the supported silver component deposited. moreover, the great portion of silver supported -- Ag₀ it is -- ** -- it is thought that antibacterial improves. It is Ag₀ altogether substantially, without hardly leaving complex ion. In order to carry out, the method of depositing silver by ultraviolet radiation exposure, as shown in drawing 3 is effective. Moreover, it is also possible to deposit silver by ultraviolet radiation exposure after membrane formation. For example, it is effective to perform an about [10 day room] ultraviolet radiation exposure to coating liquid, and to carry out an ultraviolet radiation exposure also to coating further for about 3 hours.

[0026] When making each titanium oxide particle support silver as mentioned above, as for the silver coverage to a titanium oxide particle, it is desirable that it is in 0.01 - 5% of range. At less than 0.01%, the effectiveness of silver support is scarce. Moreover, if its attention is paid only to the antibacterial effectiveness by silver, silver coverage is so good that it is high, but in order not to spoil the particle agglutination for the photocatalyst activity by the titanium oxide particle, or the photocatalyst stratification, too high coverage is not desirable. Although the desired photocatalyst layer has been

formed with the coating solution of 1% of coverage as a result of silver coverage's performing the trial to which a titanium oxide photocatalyst layer is formed on a substrate (a silicone plate and glass plate) using 1% and 10% of coating solution, it could not coat with the coating solution of 10% of coverage, and did not succeed in membrane formation. Since the mass per one particle having increased and coefficient of viscosity's having fallen and a titanium oxide particle have been covered with a lot of silver by a lot of silver on the titanium oxide particle in a coating solution having deposited as this reason, it is possible that the cohesive force between the molecules of titanium oxide particles has been checked. Therefore, as for the upper limit of silver coverage, considering as about 5% is desirable.

[0027] In addition, in the above, silver coverage is calculated as follows. That is, the cross section and mass per globular form silver granule child 1 particle are calculated, using the metallic-bond radius in a silver granule child as 1.44Å. On the other hand, it asks from the size (path) of the titanium oxide particle which used the surface area and mass per titanium oxide particle 1 particle. The silver granule child assumed that it was covered with a mono-layer (monolayer), asked for the silver granule child number when all the front faces of titanium oxide particle 1 particle are covered by the silver granule child, and made that case 100% of coverage. It asks for the rate of a silver granule child's mass to the mass of the titanium oxide particle in the case of 100% of this coverage. If the rate to the amount of titanium oxide of the amount of the silver actually used for covering is known, actual coverage will be easily calculated from the rate in the case of the 100% of the above-mentioned coverage.

[0028]

[Example] It explains that it can demonstrate antibacterial [which was excellent also in the dark place the operation by this invention, effectiveness, that the photocatalyst activity by the titanium oxide particle even if it forms a photocatalyst layer especially using a silver support titanium oxide particle is hardly checked, and by forming a photocatalyst layer using a silver support titanium oxide particle] by explaining this invention more concretely below and combining it with it based on an example.

[0029] First, it examined about the effect on the photocatalyst activity by the titanium oxide particle at the time of using a silver support titanium oxide particle. Like the above-mentioned, the silver nitrate was used and the photocatalyst layer was formed on the silicone plate using the coating liquid containing the titanium oxide particle which made the silver which UV irradiation was used [silver] together and deposited it support with 1% of coverage. On the other hand, silver was not made to support but the photocatalyst layer was similarly formed on the silicone plate only with titanium oxide. After immersing both the silicone plate into the 1.0mM methylene-blue water solution for 1 hour, respectively and making coloring matter stick to a front face, photocatalyst activity was evaluated using the photocatalyst evaluation checker. A result is shown in drawing 5 .

[0030] Although the small fall of the photocatalyst activity of the photocatalyst layer formed using the silver support titanium oxide particle was carried out very much than the photocatalyst activity of the photocatalyst layer formed only with titanium oxide as shown in drawing 5 , the engine performance hardly changed but it has checked that photocatalyst activity high enough could be demonstrated also in the photocatalyst layer which supported silver inside. Therefore, even when silver is supported in a photocatalyst layer, it turns out that the photocatalyst activity by the titanium oxide particle itself can be demonstrated good, and the outstanding antifouling effectiveness by the titanium oxide particle itself and antibacterial effectiveness can be expected.

[0031] The following trials were performed in order to check that it can demonstrate antibacterial [which was excellent also in the dark place by using a silver support titanium oxide particle and next forming a photocatalyst layer]. the inside of 200ml (NDC-100C, Nippon Soda Co., Ltd. make) of coatings which form a photocatalyst layer -- 0.2g of silver nitrates -- in addition, 0.6% of the weight of complex ion was mixed. It is 2 lW/cm, stirring the photocatalyst layer coating which mixed this complex ion with a magnetic stirrer. Ag-TiO₂ with which ultraviolet radiation was irradiated for five days, silver was deposited, and silver was supported by each titanium oxide particle The photocatalyst layer coating was obtained. Obtained Ag-TiO₂ A photocatalyst layer coating is used and it is Ag-TiO₂ on a glass substrate first. When the sample of a photocatalyst layer was formed and the color of the sample was inspected on the glass substrate, light yellow was presented and it was like [which cannot

check a silver color]. That is, silver is thinly supported by the titanium oxide particle at homogeneity, and the coating layer of the appearance near transparency was obtained. Then, it is above-mentioned Ag-TiO₂ to silicone rubber by the same actuation as coating of a glue line. The photocatalyst layer coating was coated and the photocatalyst layer was formed.

[0032] This Ag-TiO₂ It examined about the sample which formed the photocatalyst layer, and the sample which is not making silver completely support. It was given at 150microl spot using the suspension of an Escherichia coli stock (E. coli, IF03301), in the trial, in order to see antibacterial [by the silver currently supported], all were examined in the dark place, and the sterilization rate (survival rate) was measured to it. A result is shown in drawing 6 . Although antibacterial effectiveness was not able to be substantially demonstrated in the photocatalyst layer which is not making silver support in a dark place without light as shown in drawing 6 , in the thing which made homogeneity support silver in a photocatalyst layer by the above photocatalyst layer membrane formation approaches, it has checked that the front face of silicone rubber discovered high antimicrobial activity even in a dark place.

[0033] In addition, although the above explanation mainly followed the catheter, not only the catheter aiming at insertion in the living body or detention but an endoscope etc. has the body of a tube which consists of an elastomer, and can apply this invention to all the medical tubings with which antibacterial is searched for.

[0034]

[Effect of the Invention] Since a photocatalyst layer is formed in a front face by the titanium oxide particle with which the antibacterial metal was supported and it was made to make antibacterial metals, such as silver, support in a photocatalyst layer as explained above according to the medical tubing concerning this invention, and its manufacture approach While high support reinforcement is obtained, control of the amount of support becomes easy. It becomes possible especially to be both able to demonstrate both the antibacterial effectiveness by own photocatalyst activity of a titanium oxide particle, and the antibacterial effectiveness by the antibacterial metal good, and to demonstrate the antibacterial effectiveness by the antibacterial metal good even in a dark place.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-331028

(P2002-331028A)

(43) 公開日 平成14年11月19日 (2002. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
A 6 1 L 29/00		A 6 1 L 29/00	Z 4 C 0 8 1
B 0 1 J 23/50		B 0 1 J 23/50	M 4 G 0 6 9
35/02		35/02	J 4 J 0 3 8
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 C
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	
審査請求 有 請求項の数12 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-140295(P2001-140295)

(22) 出願日 平成13年5月10日 (2001. 5. 10)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 591243103

財団法人神奈川科学技術アカデミー

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(72) 発明者 榎田 吉信

神奈川県横浜市金沢区六浦町1697-28

(72) 発明者 藤嶋 昭

神奈川県川崎市中原区中丸子710-5

(74) 代理人 100091384

弁理士 伴 俊光

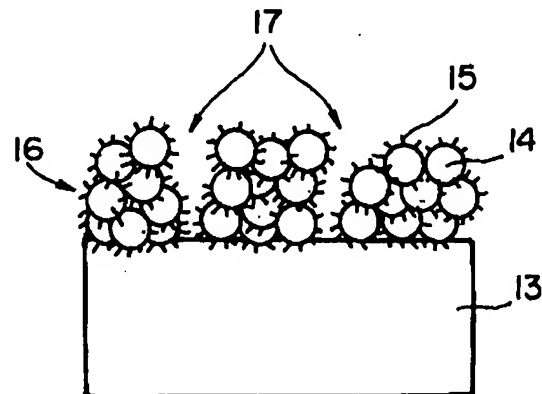
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療用チューブおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 抗菌性金属を光触媒層内に担持させ、十分に高い担持強度を可能とするとともに、その担持量のコントロールを容易化し、酸化チタン光触媒層による作用効果に加え抗菌性金属担持による作用効果を、安定して最大限に発揮させることを可能とした、医療用チューブおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 エラストマーからなるチューブ本体の表面に、表面に抗菌性金属が担持された酸化チタン粒子により光触媒層が形成されていることを特徴とする医療用チューブ、およびその製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エラストマーからなるチューブ本体の表面に、表面に抗菌性金属が担持された酸化チタン粒子により光触媒層が形成されていることを特徴とする医療用チューブ。

【請求項2】 光触媒層が多数のマイクロクラックを有する、請求項1の医療用チューブ。

【請求項3】 抗菌性金属が銀である、請求項1または2の医療用チューブ。

【請求項4】 酸化チタン粒子に対する銀の被覆率が0.01～5%の範囲にある、請求項3の医療用チューブ。

【請求項5】 担持された銀成分の50%以上が析出した銀Ag⁰ からなる、請求項3または4の医療用チューブ。

【請求項6】 チューブ本体がシリコンゴムからなる、請求項1ないし5のいずれかに記載の医療用チューブ。

【請求項7】 生体内挿入又は留置用カテーテルである、請求項1ないし6のいずれかに記載の医療用チューブ。

【請求項8】 内視鏡である、請求項1ないし6のいずれかに記載の医療用チューブ。

【請求項9】 エラストマーからなるチューブ本体の表面を酸処理した後、その表面上に、表面に抗菌性金属を担持した酸化チタン粒子を含む光触媒層をコーティングにより成膜することを特徴とする、医療用チューブの製造方法。

【請求項10】 成膜する光触媒層に多数のマイクロクラックを生成させる、請求項9の医療用チューブの製造方法。

【請求項11】 抗菌性金属に銀を用いる、請求項9または10の医療用チューブの製造方法。

【請求項12】 酸化チタン粒子の表面に銀を析出させて担持させ、該銀担持酸化チタン粒子を含むコーティング液を用いて光触媒層を成膜する、請求項11の医療用チューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医療用チューブおよびその製造方法に関し、とくに、酸化チタンを含む光触媒層を設けるとともに該光触媒層内に抗菌性金属を担持させることにより優れた抗菌性をもたせた医療用チューブおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、酸化チタンの光触媒反応が注目されつつあり、酸化チタン光触媒が各種有機物の分解に極めて有効であるとともに、細菌やウイルスの付着防止、殺菌等の抗菌性をもたせる場合にも極めて有効であることが知られつつある。

【0003】医療の分野においては、実質的に全ての装置や周囲の全ての物に防汚性、抗菌性をもたせることが好ましいが、とくに、直接治療等に用いる各種医療用チューブ（たとえば、生体内への挿入又は留置を目的としたカテーテルや、内視鏡）には、二次感染防止等の観点から、優れた防汚性、抗菌性が求められる。

【0004】したがって、このような医療用チューブに酸化チタン光触媒層を設けて抗菌性をもたせることができれば非常に望ましいと考えられる。しかし、医療用チューブは通常シリコンゴム等の可塑性あるいは弾力性を有するフレキシブルなチューブからなっており、フレキシブルなチューブの表面に実質的に無機物の固い膜を形成する酸化チタン光触媒の薄い層を形成、固着させるのが難しいためか、現状では、医療用チューブに酸化チタン光触媒層を設けた提案は未だ見当たらない。

【0005】光触媒層は、主には酸化チタン粒子からなるが、この粒子をコーティングによりチューブに固着させるためにはバインダーが用いられる。通常コーティング層に可塑性を付与するために、バインダーには有機物を多く含んだ成分が用いられる。しかし光触媒コーティングの場合は、光触媒が有機物を酸化分解するため、バインダーには無機物を用いる必要がある。ところが、このような無機物は、光触媒酸化チタンと同様、硬くて脆い。最も多く用いられている光触媒のバインダーはシリカであるが、やはり硬くて脆いという問題がある。

【0006】したがって、エラストマーのように、大きな伸縮が生じる基材には、このような硬くて脆い成分からなるコーティング層は追従できず、剥離してしまうという問題があった。

【0007】一方、上記光触媒による防汚効果、抗菌効果とは別に、銀等の抗菌性金属による抗菌効果も知られている。光触媒層による光触媒活性を発揮させるには、基本的には光照射を必要とするが、抗菌性金属による抗菌効果は、暗所でもその効果を発揮可能である。

【0008】そこで先に本発明者らによって、酸化チタン光触媒層の表面に抗菌性金属、とくに銀を担持させ、光触媒層による抗菌性と担持した銀による抗菌性との両方を発揮可能とし、抗菌性を一段と高めるとともに、体内等の暗所でも、少なくとも銀による抗菌性を発揮可能な医療用チューブが提案されている（特願2000-141632号）。

【0009】ところが、上記先の提案では、抗菌性金属を酸化チタン光触媒層の表面に担持させるようにしていたので、十分な量の担持が難しく、かつ、担持強度が不十分となって抗菌性金属層が脱落するおそれがあった。また、担持量をコントロールすることも難しかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の課題は、抗菌性金属を光触媒層内に担持させ、十分に高い担持強度を可能とするとともに、その担持量のコントロー

ルを容易化し、酸化チタン光触媒層による作用効果に加え抗菌性金属担持による作用効果を、安定して最大限に発揮させることを可能とした、医療用チューブおよびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係る医療用チューブは、エラストマーからなるチューブ本体の表面に、表面に抗菌性金属が担持された酸化チタン粒子により光触媒層が形成されていることを特徴とするものからなる。

【0012】この医療用チューブにおいては、光触媒層が多数のマイクロクラックを有することが好ましい。酸化チタンを含む光触媒層にマイクロクラックを多数導入することによって、基材であるエラストマーの伸縮の際にも、マイクロクラックにより応力緩和がなされ、エラストマー表面と光触媒層の密着性が失わなれることがないようにすることができる。すなわち、一般に膜のクラックは、剥離の原因となるように考えられているが、本発明者らは、硬いコーティングを施したような場合には、基材との界面の密着性を維持した状態で、薄膜が細かく分断されたような薄膜にかかる応力は、クラック部分で開放されるので、かえって密着性を維持することができることを見出したものである。したがって、上記マイクロクラックは、十分に応力を開放できる程度に微細であることが望ましい。またこの場合膜厚が薄すぎるとクラックが入りにくく、厚すぎると亀裂が走る際に界面を破壊するので、膜厚を適切な範囲に納めることが好ましい。膜厚の最適値は、たとえば、10nm以上、10μm以下の範囲にある。

【0013】本発明における抗菌性金属として、たとえば銀が用いられる。このような抗菌性金属は、暗所でも優れた抗菌性を発揮する。本発明では、この抗菌性金属が、酸化チタン光触媒層の表面のみに設けられるのではなく、個々の酸化チタン粒子の表面に担持され、その抗菌性金属担持酸化チタン粒子により光触媒層が形成される。したがって、抗菌性金属は、光触媒層内に均一に分散された状態で光触媒層内に担持されることになる。

【0014】抗菌性金属が銀である場合、酸化チタン粒子に対する銀の被覆率としては0.01～5%の範囲にあることが好ましい。被覆率が0.01%未満では銀担持による効果が乏しく、5%を超えると、コーティング等による担持が難しくなるとともに、光触媒層成膜の際に酸化チタン粒子の適切な凝集を妨げるおそれが生じる。この担持される銀成分としては、その50%以上が析出した銀（「Ag⁰」と表示する。）からなることが好ましい。析出させずに、たとえば銀イオンの形態のまま多量に残存すると、担持量のコントロールが難しくなるとともに、担持した銀による抗菌効果が十分に発揮されない。

【0015】本発明に係る医療用チューブの製造方法

は、エラストマーからなるチューブ本体の表面を酸処理した後、その表面上に、表面に抗菌性金属を担持した酸化チタン粒子を含む光触媒層をコーティングにより成膜することを特徴とする方法からなる。

【0016】この方法においては、成膜する光触媒層に多数のマイクロクラックを生成させることが好ましい。また、抗菌性金属としては、たとえば銀を用いることができる。たとえば、酸化チタン粒子の表面に銀を析出させて担持させ、該銀担持酸化チタン粒子を含むコーティング液を用いて光触媒層を成膜することができる。

【0017】本発明に係る医療用チューブおよびその製造方法は、代表的には生体内に挿入する時に留置を目的とした各種のカテーテルや、内視鏡に適用できるが、これに限らず、抗菌性をもたせることが望ましいあらゆる種類の医療用チューブに適用できる。

【0018】上記のような本発明に係る医療用チューブおよびその製造方法においては、エラストマーからなり可撓性を有するチューブ本体の表面に、個々の粒子表面に抗菌性金属が担持された酸化チタン粒子により光触媒層が形成され、抗菌性金属は基本的に、成膜された光触媒層に対し、均一に分散された状態で光触媒層内に担持される。したがって、担持させた抗菌性金属による抗菌効果がきわめて良好に発揮され、暗所でも優れた抗菌効果が得られる。同時に、酸化チタン粒子による光触媒活性も発揮可能であるから、光触媒活性による防汚効果、抗菌効果と、抗菌性金属による抗菌効果の両方をともに好ましい状態で発揮可能な、望ましい医療用チューブが実現されることになる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の望ましい実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

【0020】図1は、本発明の一実施態様に係る医療用チューブの部分斜視図を示しており、本発明をカテーテルに適用した場合を示している。図1において、1は医療用チューブとしてのカテーテルを示しており、カテーテル1は、エラストマーからなるチューブ本体2と、その表面に成膜された酸化チタン光触媒層3からなる。本実施態様では、酸化チタン光触媒層3は、チューブ本体2の内外両面上に成膜されている（層3a、3b）。この酸化チタン光触媒層3を構成する各酸化チタンには、後述の如く、抗菌性金属としての銀が担持されており、酸化チタン光触媒層3が成膜された状態では、銀は光触媒層3内に均一に分散された状態で担持されている。

【0021】上記カテーテル1は、たとえば次のように製造される。まず、チューブ本体2、とくにその表面を洗浄、乾燥した後、表面を酸処理する。酸処理に用いる酸は、とくに限定されず、たとえば硫酸を使用できる。処理は、たとえばチューブ本体2を、所定濃度に調製された酸に、所定時間浸漬することにより行う。酸処理を行った後、チューブ本体2の対象とする面、つまり、内

外面の少なくとも一方に酸化チタン光触媒層をコーティングにより成膜し、固着させる。この酸化チタン光触媒層のコーティングは、チューブ本体2の酸処理された表面に直接行うことも可能であるが、たとえば低温硬化2層タイプのゾル液を用い、まず接着層をコーティング、乾燥し、その上に、酸化チタン光触媒層をコーティングする方が、より強固に成膜できる。このように接着層と酸化チタン光触媒層を順次コーティングする場合にも、仕上がった層は、一体的な酸化チタン光触媒層3として成膜される。

【0022】コーティング方法としては、スプレー等の方法によることもできるが、均一な薄い酸化チタン光触媒層を成膜するためには、ディップコーティング法を採用することが好ましい。たとえば図2に示すように、容器4内にコーティングすべきディップ液5を収容し、ディップ液5中に、酸処理後のチューブ本体2を所定時間浸漬し、しかる後に、コーティングされたチューブ本体2を、モーター6の回転速度を制御することにより所定の速度で引き上げる。コーティングにおけるディップ液5の温度、浸漬時間、引き上げ速度、引き上げ後の乾燥温度、乾燥時間は、酸化チタン光触媒層の成膜状態を決定する重要な要因となるので、チューブ本体2の材質やディップ液5の仕様に応じて、各種試験により最適な条件を決定する。

【0023】上記コーティングのためのディップ液5は、たとえば図3に示すように調製される。光触媒層を形成する塗料、つまり、酸化チタン粒子を含有した塗料7を容器8に入れ、カートリッジペーパー9等の適当な手段を用いて硝酸銀を所定量加えて銀イオンを混入し、かき混ぜ棒10で混合する。この銀イオンを混入した光触媒層塗料7をさらにマグネチックスターラー11で攪拌しながら、所定の紫外光(UV光)12を所定時間照射して銀を析出させ、個々の酸化チタン粒子の表面に銀が担持された $Ag-TiO_2$ 光触媒層塗料を得る。得られた $Ag-TiO_2$ 光触媒層塗料を前記ディップ液5として用いて、シリコンゴム製の前記カテーテル用チューブ本体2の表面にコーティングし、成膜することにより本発明に係る光触媒層を形成することができる。

【0024】このように、個々の粒子の表面に予め抗菌性金属(銀)を担持させた酸化チタン粒子を含む塗料を用いてコーティングすることにより、たとえば図4に示すような酸化チタン光触媒層が形成される。図4に示すように、基材13(チューブ本体)の表面には、予め酸化チタン粒子14の一つ一つに抗菌性金属(銀)15が担持され、その抗菌性金属15を担持した酸化チタン粒子14によって光触媒層16が成膜される。光触媒層16は、その内部まで抗菌性金属15が均一に分散された組織に形成され、抗菌性金属15がより強固に担持、固着された状態とされる。そして、この光触媒層16には、多数のマイクロクラック17が形成される。このよ

うに光触媒層16内に抗菌性金属15が均一に担持されると、担持強度が向上されるとともに、担持量のコントロールも容易になり、精度良く、所望量の抗菌性金属15を担持できるようになる。また、多数のマイクロクラック17が形成されることにより、可撓性の基材13(チューブ本体)に対しても、剥離の生じない強固な接着状態にて、所定の光触媒層16を形成することが可能になり、繰り返し使用にも高い耐久性を示すことが可能になる。

10 【0025】図3に示したような方法により、抗菌性金属、とくに銀を、イオンのけいたいではなく析出した銀(Ag^0)として、各酸化チタン粒子14の表面に担持させることができる。このような金属担持酸化チタン粒子については、たとえば銅や白金を担持させた研究論文が発表されており、光触媒活性を向上できることが知られている。したがって、本発明における上記酸化チタン粒子14の表面に担持される銀も極力析出した銀であることが好ましく、たとえば、担持された銀成分の50%以上が析出した銀(Ag^0)からなることが好ましい。また、担持される銀の大部分が Ag^0 であると、抗菌性も向上すると考えられる。銀イオンをほとんど残さずに実質的にすべて Ag^0 にするためには、図3に示したように紫外光照射によって銀を析出させる方法が有効である。また、成膜後に紫外光照射により銀を析出させることも可能である。たとえば、コーティング液に対して10日間程度紫外光照射を行い、さらに、コーティングにも3時間程度紫外光照射を行うことが有効である。

20 【0026】上記のように個々の酸化チタン粒子に銀を担持させる場合、酸化チタン粒子に対する銀の被覆率は0.01~5%の範囲にあることが好ましい。0.01%未満では銀担持の効果が乏しい。また、銀による抗菌効果のみに着目すれば、銀の被覆率は高いほど良いが、酸化チタン粒子による光触媒活性や光触媒層形成のための粒子凝集作用を損なわないためには、高すぎる被覆率は好ましくない。銀の被覆率が1%と10%のコーティング溶液を用いて、基板(シリコンプレートおよびガラスプレート)上に酸化チタン光触媒層を成膜する試験を行った結果、被覆率1%のコーティング溶液では所望の光触媒層を成膜できたが、被覆率10%のコーティング溶液ではコーティングできず、成膜に成功しなかった。この理由としては、コーティング溶液中の酸化チタン粒子上に多量の銀が析出されたことにより、1粒子当たりの質量が増大して、粘性率が低下したこと、また、酸化チタン粒子が多量の銀で覆われてしまったため、酸化チタン粒子同士の分子間の凝集力が阻害されてしまったことが考えられる。したがって、銀の被覆率の上限は、5%程度とすることが好ましい。

50 【0027】なお上記において、銀の被覆率は、次のように計算する。すなわち、銀粒子における金属結合半径を1.44 Åとして、球形銀粒子1粒子当たりの断面積

と質量を求める。一方酸化チタン粒子1粒子当たりの表面積と質量を、使用した酸化チタン粒子のサイズ(径)から求める。銀粒子はモノレイヤー(単層)で被覆されると仮定し、酸化チタン粒子1粒子の全表面が銀粒子で覆われた場合の銀粒子個数を求め、その場合を被覆率100%とした。この被覆率100%の場合の酸化チタン粒子の質量に対する銀粒子の質量の割合を求めておく。実際に被覆に使用された銀の量の、酸化チタン量に対する割合がわかれば、上記被覆率100%の場合の割合から、実際の被覆率が容易に計算される。

【0028】

【実施例】以下に、実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明し、併せて、本発明による作用、効果、とくに、銀担持酸化チタン粒子を用いて光触媒層を形成しても、酸化チタン粒子による光触媒活性が殆ど阻害されないこと、および、銀担持酸化チタン粒子を用いて光触媒層を形成することにより、暗所でも優れた抗菌性を発揮できることについて説明する。

【0029】まず、銀担持酸化チタン粒子を用いた場合の酸化チタン粒子による光触媒活性への影響について試験した。前述の如く、硝酸銀を使用し、UV照射を併用して析出させた銀を被覆率1%で担持させた酸化チタン粒子を含むコーティング液を用いて、シリコンプレート上に光触媒層を成膜した。一方、銀を担持させず、酸化チタンのみにより同様にシリコンプレート上に光触媒層を成膜した。両シリコンプレートを、それぞれ、1.0mMメチレンブルー水溶液中に1時間浸漬して、表面に色素を吸着させた後、光触媒評価チェッカーを用いて光触媒活性を評価した。結果を図5に示す。

【0030】図5に示すように、銀担持酸化チタン粒子を用いて形成した光触媒層の光触媒活性は、酸化チタンのみにより形成した光触媒層の光触媒活性よりはごく僅か低下するものの、殆ど性能は変わらず、内部に銀を担持した光触媒層でも十分に高い光触媒活性を発揮できることを確認できた。したがって、光触媒層内に銀を担持した場合でも、酸化チタン粒子自身による光触媒活性を良好に発揮させることができ、酸化チタン粒子自身による優れた防汚効果、抗菌効果が期待できることがわかる。

【0031】つぎに、銀担持酸化チタン粒子を用いて光触媒層を形成することにより、暗所でも優れた抗菌性を発揮できることを確認するために、以下の試験を行った。光触媒層を形成する塗料(NDC-100C、日本曹達(株)製)200ml中に硝酸銀0.2gを加えて、0.6重量%の銀イオンを混入した。この銀イオンを混入した光触媒層塗料をマグネチックスターラーで攪拌しながら、1mW/cm²の紫外光を5日間照射して銀を析出させ、個々の酸化チタン粒子に銀が担持されたAg-TiO₂光触媒層塗料を得た。得られたAg-TiO₂光触媒層塗料を用いて、まずガラス基板上でAg

-TiO₂光触媒層のサンプルを形成し、そのサンプルの色彩をガラス基板上で検査したところ、淡黄色を呈しており、銀の色が確認できないほどであった。すなわち、酸化チタン粒子に銀が薄く均一に担持されており、透明に近い外観のコーティング層が得られた。その後、接着層のコーティングと同様の操作で、シリコンゴムに上記Ag-TiO₂光触媒層塗料をコーティングし、光触媒層を成膜した。

【0032】このAg-TiO₂光触媒層を成膜したサンプルと、銀をまったく担持させていないサンプルとについて試験した。試験には、大腸菌株(E.coli, IF03301)の懸濁液を使用してそれを150μlスポットで付与し、担持されている銀による抗菌性を観るためにすべて暗所にて試験し、殺菌速度(生存率)を測定した。結果を図6に示す。図6に示すように、銀を担持させていない光触媒層においては、光が全く無い暗所では実質的に抗菌効果を発揮できなかったが、上記のような光触媒層成膜方法により光触媒層内に銀を均一に担持させたものにおいては、暗所でも、シリコンゴムの表面は高い抗菌力を発現することを確認できた。

【0033】なお、以上の説明は主としてカテーテルについて行ったが、本発明は、生体内への挿入又は留置を目的としたカテーテルに限らず、内視鏡等、エラストマーからなるチューブ本体を有し、抗菌性が求められるあらゆる医療用チューブに適用可能である。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る医療用チューブおよびその製造方法によれば、表面に抗菌性金属が担持された酸化チタン粒子により光触媒層を形成し、銀等の抗菌性金属を光触媒層内に担持させるようにしたので、高い担持強度が得られるとともに担持量のコントロールが容易になり、酸化チタン粒子自身の光触媒活性による抗菌効果と抗菌性金属による抗菌効果の両方をともに良好に発揮させることができ、とくに暗所でも抗菌性金属による抗菌効果を良好に発揮させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様に係る医療用チューブとしてのカテーテルの概略斜視図である。

【図2】ディップコーティング法を示す装置の概略構成図である。

【図3】酸化チタン粒子に銀を担持させる方法の一例を示す斜視図である。

【図4】銀担持酸化チタン粒子を用いて成膜した光触媒層の一例を示す部分断面図である。

【図5】銀担持酸化チタン粒子を用いた光触媒層と銀を用いない光触媒層の光触媒活性を比較した特性図である。

【図6】銀担持酸化チタン粒子を用いた光触媒層と銀を用いない光触媒層の抗菌性を比較した特性図である。

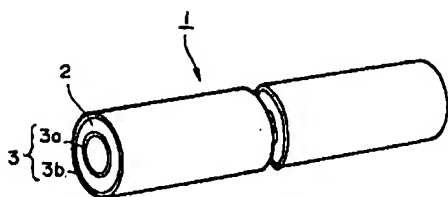
【符号の説明】

- 1 酸化チタン光触媒層付きカテーテル
- 2 チューブ本体
- 3、3a、3b 酸化チタン光触媒層
- 4 容器
- 5 デイップ液
- 6 モーター
- 7 光触媒層塗料

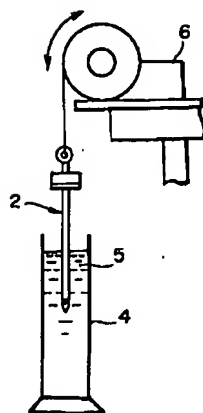
8 容器

- 11 マグネチックスターラー
- 12 紫外光
- 13 基材
- 14 酸化チタン粒子
- 15 抗菌性金属としての銀
- 16 光触媒層
- 17 マイクロクラック

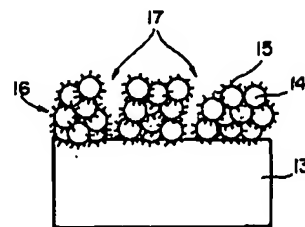
【図1】



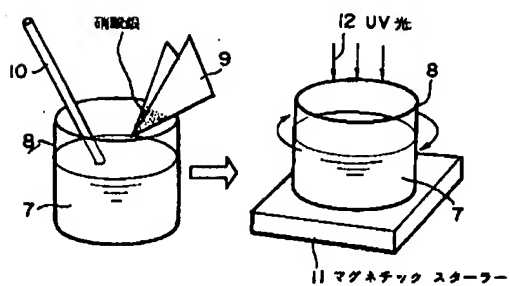
【図2】



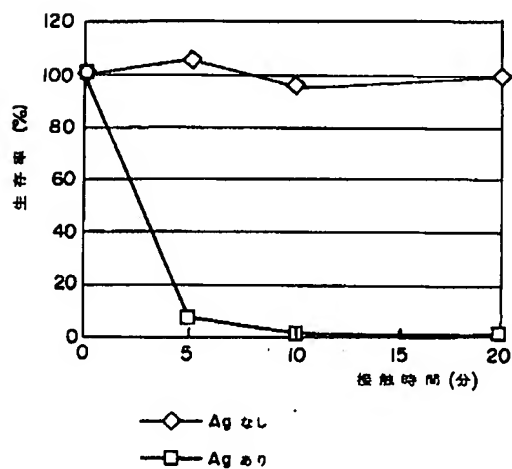
【図4】



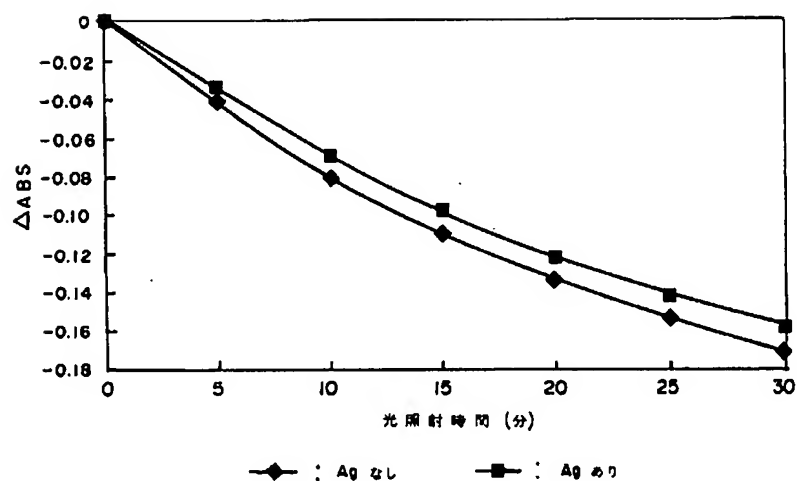
【図3】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 大古 善久

東京都豊島区池袋本町3-21-15

(72)発明者 渡部 俊也

神奈川県藤沢市鶴沼海岸6-15-7

(72)発明者 丹羽 智佐

神奈川県横浜市港南区港南2丁目26番-12

号 上大岡リリエンハイム207

Fターム(参考) 4C081 AC07 AC08 BA14 CA271

CB051 CF142 CG07 DA03

DC03 EA06

4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B

BA22A BA22B BA48A BB02A

BB02B BC32A BC32B BE32A

BE32B CA01 CA11 EB04

EB08 FA06 FB23 FB78 FC08

4J038 AA011 HA066 HA216 KA04

KA15 PA19 PB01 PC07